

# Die Abweichungen von der Matthiessenschen Regel bei Blei im Temperaturbereich von 14°K bis 353°K

Krautz, Erich  
Schultz, Hermann

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 8, 1956, S. 55-60



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

# Die Abweichungen von der Matthiessenschen Regel bei Blei im Temperaturbereich von 14 °K bis 353 °K

Von E. Krautz und H. Schultz

(Osram-Studiengesellschaft, Augsburg)

Vorgelegt von Herrn M. Kohler

*Summary: The deviations from the Matthiessen rule are measured for lead within the temperature of 14 °K–353 °K when indium is added in different concentrations. The deviation can be described with the two-band theory of conductivity.*

**Übersicht:** Es werden Meßergebnisse über die Abweichungen von der Matthiessenschen Regel bei Blei mit Zusätzen von Indium im Temperaturbereich von 14 °K–353 °K mitgeteilt. Die Temperaturabhängigkeit der Abweichungen läßt sich durch die Formeln der Zweibändertheorie wiedergeben.

## 1. Einleitung

Der elektrische Widerstand eines Metalles wird durch Verunreinigungen und Gitterbaufehler (Leerstellen, Versetzungen usw.) erhöht. Die experimentell gefundene Regel von Matthiessen [1] besagt, daß diese Widerstandserhöhung als ein temperaturunabhängiger Betrag additiv zum thermisch bedingten Widerstand hinzutritt, daß also gilt:

$$\varrho(T) = \varrho_i(T) + \varrho_R. \quad (1)$$

Dabei bedeutet  $\varrho_i(T)$  den Idealwiderstand, d. h. den Widerstand des ideal reinen und fehlerfreien Metalles, der durch die Streuung von Elektronen an den thermischen Schwingungen der Gitterbausteine zustande kommt und  $\varrho_R$  den Restwiderstand, der durch die Streuung an den statischen Gitterstörungen (Fremdatome, Gitterbaufehler) hervorgerufen wird.

In den letzten Jahren sind einige Arbeiten erschienen, die sich mit den theoretisch zu erwartenden Abweichungen von der Matthiessenschen Regel beschäftigen. [Kohler [2]; Sondheimer [3]; Sondheimer und Wilson [4]].

Ohne Zuhilfenahme spezieller Modelle konnte Kohler zeigen, daß die Matthiessen-Beziehung um ein weiteres temperaturabhängiges Glied ergänzt werden muß:

$$\varrho(T) = \varrho_i(T) + \varrho_R + \Delta(T) \\ \text{mit } \Delta(T) \geq 0. \quad (2)$$

Das Zusatzglied  $\Delta(T)$  gibt die Abweichungen von der Matthiessenschen Regel wieder, die durch die gleichzeitige Wirksamkeit der thermischen Gitterschwingungen und der statischen Gitterstörungen verursacht werden.

Genauere Aussagen über die Größe und Temperaturabhängigkeit von  $\Delta(T)$  lassen sich indessen nur für spezielle Modelle gewinnen. So hat Sondheimer für

den Fall freier Elektronen die Abweichungen von der *Matthiessenschen* Regel mit Hilfe des *Kohlerschen* Variationsverfahrens numerisch berechnet. Für diesen Fall, der bei den einwertigen Metallen realisiert sein sollte, ergeben sich nur sehr kleine Abweichungen von der *Matthiessenschen* Regel.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn neben Elektronen auch Defekt-elektronen am Leitungsvorgang beteiligt sind, wie es bei den mehrwertigen Metallen der Fall ist. Wie *Sondheimer* und *Wilson* gezeigt haben, sind nach dem Zweibändermodell größere Abweichungen von der *Matthiessenschen* Regel zu erwarten, selbst wenn für jedes einzelne Band die *Matthiessensche* Regel angenähert gilt. Dies läßt sich nach *Sondheimer* und *Wilson* folgendermaßen einsehen:

Die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$  setzt sich im Zweibändermodell additiv aus den Beiträgen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  der beiden Bänder zusammen:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (3)$$

Andererseits soll für jedes Band einzeln die *Matthiessensche* Regel gelten:

$$\varrho_1 = \varrho_{i1} + \varrho_{R1} \quad (4)$$

$$\varrho_2 = \varrho_{i2} + \varrho_{R2}$$

Es kann also nicht mehr allgemein  $\varrho = \varrho_i + \varrho_R$  gelten. Vielmehr ergibt sich eine Gleichung der Form (2), wobei jetzt für die Abweichung  $\Delta(T)$  gilt:

$$\Delta(T) = \frac{\varrho_R \cdot \varrho_i (\lambda - \mu)^2}{\varrho_R \cdot \mu (1 + \lambda)^2 + \varrho_i \cdot \lambda (1 + \mu)^2} \quad (5)$$

Dabei haben  $\lambda$  und  $\mu$  folgende Bedeutung:

$$\lambda = \frac{\varrho_{R1}}{\varrho_{R2}} = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_R \quad \mu = \frac{\varrho_{i1}}{\varrho_{i2}} = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_i \quad (6)$$

Die Abweichungen verschwinden in dem speziellen Fall  $\lambda = \mu$ , d. h. wenn die Leitfähigkeitsverhältnisse der beiden Bänder im Bereich des Restwiderstandes genauso groß sind wie im Bereich der thermischen Gitterstreuung, was im allgemeinen jedoch nicht der Fall ist, wie aus der oft starken Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten bei den mehrwertigen Metallen ersichtlich ist.

Die Abweichung  $\Delta(T)$  sollte also nach dem Zweibändermodell einer Gleichung genügen von der Form:

$$\Delta(T) = \beta \cdot \gamma \frac{\varrho_R \cdot \varrho_i}{\beta \cdot \varrho_R + \gamma \cdot \varrho_i} \quad (7)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\lambda - \mu}{1 + \mu} \right)^2 \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{1}{\mu} \left( \frac{\lambda - \mu}{1 + \lambda} \right)^2 \quad (8)$$

In einer früheren Arbeit [5] konnten wir zeigen, daß sich die Abweichungen von der *Matthiessenschen* Regel bei Wolfram gut durch eine Gleichung den Form (7) wiedergeben lassen. Ein typisches Beispiel für die Abweichungen

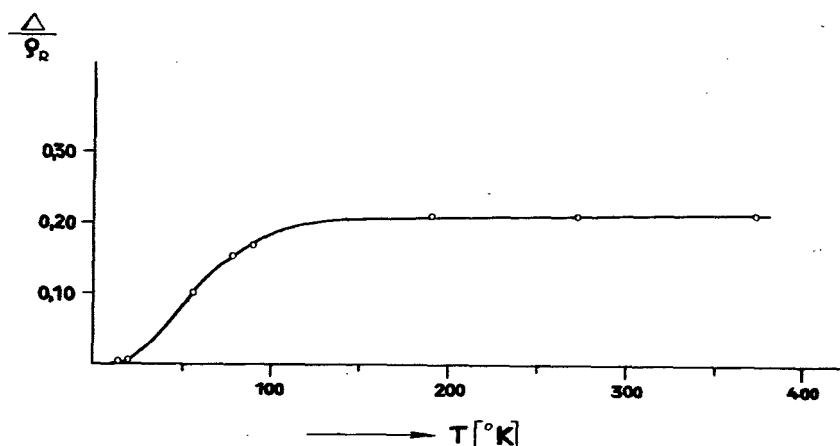


Abb. 1. Die Abweichungen von der *Matthiessenschen* Regel  $\Delta(T)$  bezogen auf den Restwiderstand  $\varrho_R$  für eine W-Probe. Die Meßpunkte liegen auf einer Kurve, die durch Gl. (7) mit  $\beta = 0,222$  und  $\gamma = 0,509$  wiedergegeben werden kann (s. auch (5))

$\Delta(T)$  für plastisch verformtes Wolfram ist in Abb. 1 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit Gl. (7) verschwinden die Abweichungen mit Annäherung an  $T = 0$  und erreichen für hohe Temperaturen einen Sättigungswert, der durch  $\Delta/\varrho_R = \beta$  gegeben ist.

## 2. Die Meßergebnisse an Blei mit Zusätzen von Indium

Für die Messungen wurde Blei von Merk benutzt („Blei in Blättern“, Agfrei, p. a.). Es zeigte einen Restwiderstand  $\varrho_R/\varrho(273) = 0,0011$ . Als Legierungspartner zur Erhöhung des Restwiderstandes diente In, das mit Pb Mischkristalle bildet. Die Proben wurden zusammengeschmolzen, umgegossen und durch eine Düse zu etwa 1 mm starken Drähten gepreßt. Die etwa 8 cm langen Proben wurden bei etwa 100 °C einige Stunden getempert und für die Widerstandsmessung mit Strom- und Potentialdrähten versehen. Die Widerstandsmessungen erfolgten mit einem 5-stufigen Diesselhorstkompensator und Normalwiderständen von *Otto Wolff*. Es befanden sich jeweils mehrere Pb-In-Proben gemeinsam mit einer reinen Pb-Probe im gleichen Temperaturbad. Aus den Widerstandswerten der reinen Pb-Probe wurde unter Benutzung der *Matthiessenschen* Regel das „ideale Widerstandsverhältnis“  $\varrho_i(T)/\varrho_i(273)$  ermittelt. Die Restwiderstandsbestimmung der reinen Pb-Probe erfolgte aus einer Messung bei 14 °K unter Benutzung der Angaben für  $\varrho_i(14)/\varrho_i(273) = 0,01025$  von *Meissner* [6]. Die Auswertung der Messungen zur Ermittlung der scheinbaren Temperaturabhängigkeit des Restwiderstandes erfolgte in gleicher Weise, wie es früher beschrieben wurde [5].

In Abb. 2 ist der Betrag  $(\varrho_R + \Delta)/\varrho_i(273)$  für Pb-Proben mit unterschiedlichen In-Zusätzen aufgetragen. Bei strenger Gültigkeit der *Matthiessenschen* Regel sollte sich mit  $\Delta = 0$  ein temperaturunabhängiger Restwiderstand  $\varrho_R$ ,

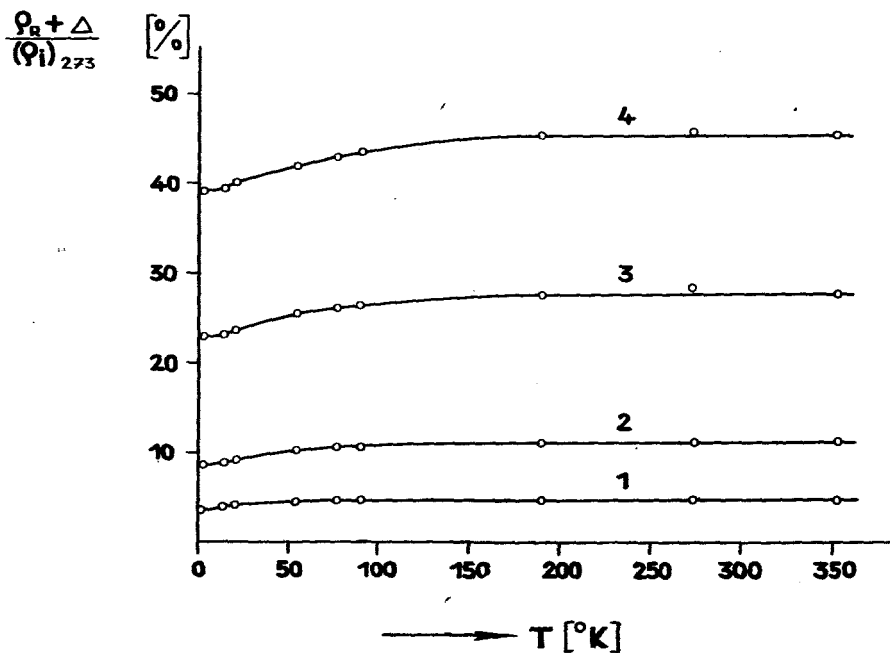


Abb. 2. Die scheinbare Temperaturabhängigkeit des Restwiderstandes für 4 Pb-Proben mit unterschiedlichen In-Zusätzen

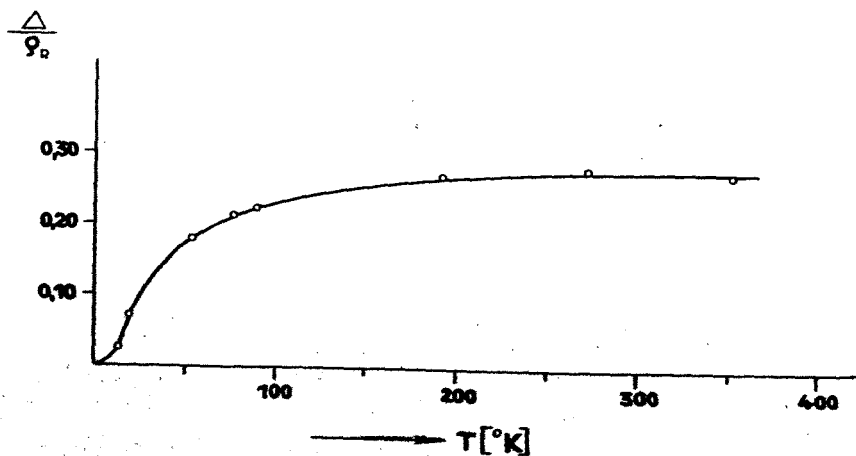


Abb. 3. Die Abweichung von der Matthiessenschen Regel  $\Delta(T)$  bezogen auf den Restwiderstand  $\rho_R$  für Probe Nr. 2

also eine Parallele zur Abszisse ergeben. Die in Abb. 2 dargestellten Kurven geben die scheinbare Temperaturabhängigkeit des Restwiderstandes wieder.

In Abb. 3 ist für Probe Nr. 2 die Abweichung  $\Delta/\varrho_R$  als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Meßpunkte liegen auf einer Kurve, die sich durch Gl. (7) mit den Konstanten  $\beta = 0,31$  und  $\gamma = 0,23$  wiedergeben läßt. Die Abweichung  $\Delta$  ist relativ zu  $\varrho_R$  für alle Proben nicht sehr unterschiedlich unabhängig von der Größe des Restwiderstandes. Tabelle 1 enthält die Meßwerte für die Abweichungen  $\Delta/\varrho_R$  für die Proben Nr. 1–4.

Tabelle 1. Die Meßwerte für die Abweichungen von der Matthiessenschen Regel  $\Delta/\varrho_R$  für die Proben Nr. 1–4

T [°K]	Probe 1 $\Delta/\varrho_R$	Probe 2 $\Delta/\varrho_R$	Probe 3 $\Delta/\varrho_R$	Probe 4 $\Delta/\varrho_R$
14	0,039	0,025	0,013	0,008
20	0,108	0,070	0,036	0,021
54	0,201	0,179	0,120	0,070
77	0,235	0,212	0,141	0,094
90	0,240	0,223	0,155	0,105
193	0,273	0,270	0,208	0,155
273	0,273	0,276	0,219	0,164
353	0,273	0,270	0,208	0,155

In Tabelle 2 sind die Restwiderstandswerte  $\varrho_R/\varrho_i$  (273) der Proben Nr. 1–4 und die aus dem Temperaturverlauf von  $\Delta$  ( $T$ ) ermittelten Konstanten  $\beta$  und  $\gamma$  zusammengestellt.

Tabelle 2. Die Restwiderstände  $\varrho_R/\varrho_i$  (273) und die ermittelten Konstanten  $\beta$  und  $\gamma$  für die Proben Nr. 1–4

Probe Nr.	Restwiderstand $\varrho_R/\varrho_i$ (273)	$\beta$	$\gamma$
1	0,0388	0,290	0,179
2	0,0884	0,308	0,233
3	0,2332	0,260	0,317
4	0,3943	0,221	0,250

Für die Proben Nr. 3 und 4 mit größeren Restwiderständen ist die Auswertung und die genaue Ermittlung der Konstanten  $\beta$  und  $\gamma$  dadurch etwas weniger sicher, daß bei der Auswertung eine Konstanz des Restwiderstandes zwischen  $-80^\circ\text{C}$  und  $+80^\circ\text{C}$  angesetzt ist, [siehe (5)], die bei den Proben Nr. 3 und 4 infolge des großen Restwiderstandes wahrscheinlich erst bei höherer Temperatur erreicht wird.

Man kann nun versuchsweise aus den Konstanten  $\beta$  und  $\gamma$  nach Gl. (7) und Gl. (8) die Leitfähigkeitsverhältnisse  $(\sigma_2/\sigma_1)$  und  $(\sigma_2/\sigma_1)_R$  im Sinne der Zweibändertheorie bestimmen.

Für die Proben Nr. 1 und 2 erhält man:

$$\text{Probe 1: } \mu = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_i = 1,6 \qquad \lambda = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_R = 4,6$$

$$\text{Probe 2: } \mu = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_i = 1,0 \qquad \lambda = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_R = 3,0$$

Da  $\mu$  dicht bei eins liegt, sollten im Bereich überwiegender Gitterstreuung, also z. B. bei Zimmertemperatur, die Leitfähigkeitsbeiträge von Elektronen und Defektelektronen etwa gleich groß sein. Die kleine positive Hallkonstante von Pb deutet auf ein geringes Überwiegen der Defektleitung hin.

Gemäß  $\lambda = 4,6$  für Probe 1 und  $\lambda = 3,0$  für Probe 2 sollte im Bereich tiefer Temperaturen die Defektleitung überwiegen.

Es eröffnet sich also die Möglichkeit, mit Hilfe genauer Messungen über die Abweichungen von der *Matthiessenschen* Regel Aussagen über die relativen Leitfähigkeitsanteile von Elektronen und Defektelektronen zu gewinnen. Mit der Kenntnis dieser relativen Leitfähigkeitsanteile lassen sich dann auch Hall-effektmessungen im Sinne der Zweibändertheorie auswerten, was bisher nur in wenigen Fällen, etwa bei Pd und Pt möglich war (7), wo aus magnetischen und Legierungs-Beobachtungen die Zahl von s- und d-Elektronen erschlossen werden konnte.

### Literatur

- [1] A. Matthiessen und C. Vogt, Pogg. Ann. 122, 19, (1864).
- [2] M. Kohler, Z. Physik 126, 495, (1949).
- [3] E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A, 203, 75, (1950).
- [4] E. H. Sondheimer und A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 190, 435, (1947).
- [5] E. Krautz und H. Schultz, Z. Naturforschg. 9a, 125, (1954).
- [6] W. Meissner, Hdb. d. Exp.-Physik, Bd. 11, 2 (1935).
- [7] P. O. Gehlhof, E. Justi und M. Kohler, Z. Naturforschg. 5a, 16, (1950).